

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-206710

(43)Date of publication of application : 31.07.2001

(51)Int.Cl.

C01B 33/12  
C09D183/00  
H01L 21/312  
H01L 21/316

(21)Application number : 2000-011088

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 20.01.2000

(72)Inventor : SHIODA ATSUSHI  
SHIBA TADAHIRO  
KUROSAWA TAKAHIKO  
YAMADA KINJI

## (54) FORMING METHOD OF SILICA BASE FILM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silica based film useful as an interlaminar insulating film in a semiconductor element or the like and having low density, low dielectric constant, high elastic modulus and low water absorption.

SOLUTION: The silica based film is obtained by applying a coating composition containing polysiloxane A, an organic polym r B and an organic solvent C on a substrate and after removing the organic solvent, heating the substrate at 250-400° C in an vacuum or inert gas atmosphere, next heating it at 250-400° C in an atmosphere of oxygen partial pressure not less than 1 Pa and further heating it at a temperature of 350-470° C in an atmosphere of oxygen partial pressure less than 1 Pa.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] (A) The formation method of the silica system film characterized by heating at 250–400 degrees C under a vacuum or inert gas atmosphere, heating under the atmosphere of 1Pa or more of oxygen tension subsequently to 250–400 degrees C, and heating at 350–470 degrees C under the atmosphere of less than 1Pa of oxygen tension further after applying the coating constituent containing a polysiloxane, (B) organic polymer, and the (C) organic solvent to a substrate and removing an organic solvent.

[Claim 2] (A) The compound by which a polysiloxane is expressed with the following (A-1) general formula (1), and R1 a Si(OR2)4-a ..... (1)

(Among a formula, R1 shows a hydrogen atom, a fluorine atom, or a univalent organic machine, R2 shows a univalent organic machine, and a expresses the integer of 0–2.)

(A-2) The following general formula (2) Compound expressed R3 b3(R4 O)-b Si-(R7) d-Si(OR5)3-c R6 c ..... (2) (R3, R4, R5, and R6 among a formula) even when you may differ even if the same, and a univalent organic machine is shown, respectively and b and c are the same — differing — \*\*\*\* — the number of 0–2 — being shown — R7 The basis expressed with an oxygen atom or -(CH2) n- is shown, and, in n, 1–6d show 0 or 1. The formation method of the silica system film according to claim 1 which is the hydrolyzate and its condensate, or either of at least one sort of silane compounds chosen from the group.

[Claim 3] (A) The manufacture method of a silica system film according to claim 2 that a polysiloxane hydrolyzes and condenses a silane compound under existence of at least one sort of catalysts chosen from the group of a metal chelate compound, an acid compound, and an alkaline compound.

[Claim 4] (B) The manufacture method of a silica system film according to claim 1 that organic polymer is at least one sort chosen from the group of a polyether, polyester, a polycarbonate, a polyanthus hydride, and (meta) an acrylic polymer.

[Claim 5] (C) The formation method of a silica system film according to claim 1 of performing removal of an organic solvent by heating a substrate at 60–250 degrees C.

[Claim 6] The formation method of a silica system film according to claim 1 that oxygen tension performs heating under atmosphere 1Pa or more for 1 minute to 2 hours.

[Claim 7] The formation method of a silica system film according to claim 1 that the atmosphere of less than 1Pa of oxygen tension is under an inert atmosphere.

[Claim 8] The formation method of a silica system film according to claim 1 that oxygen tension performs heating under less than 1Pa atmosphere for 1 minute to 3 hours.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-206710

(P 2001-206710A)

(43) 公開日 平成13年7月31日(2001.7.31)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C O 1 B	33/12	C O 1 B 33/12	C 4G072
C O 9 D	183/00	C O 9 D 183/00	4J038
H O 1 L	21/312	H O 1 L 21/312	C 5F058
	21/316	21/316	G

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L

(全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2000-11088(P2000-11088)

(22) 出願日 平成12年1月20日(2000.1.20)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 塩田 淳

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 柴 唯啓

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100085224

弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカ系膜の形成方法

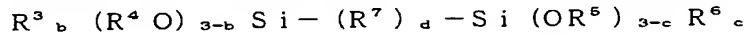
(57) 【要約】

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜として有用な、低密度、低誘電率、高弾性率、低吸水性のシリカ系膜を提供する。

【解決手段】 (A) ポリシロキサン、(B) 有機ポリマーおよび(C) 有機溶媒を含むコーティング組成物を基板に塗布し、有機溶媒を除去したのち、真空または不活性ガス雰囲気下で250～400℃に加熱し、次いで酸素分圧1Pa以上の雰囲気下で250～400℃に加熱し、さらに酸素分圧1Pa未満の雰囲気下で350～470℃に加熱し、シリカ系膜を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリシロキサン、(B) 有機ポリマーおよび(C) 有機溶媒を含むコーティング組成物を基板に塗布し、有機溶媒を除去したのち、真空または不活性ガス雰囲気下で250～400℃に加熱し、次いで酸素分圧1Pa以上の雰囲気下で250～400℃に加熱し、さらに酸素分圧1Pa未満の雰囲気下で350～470℃に加熱することを特徴とするシリカ系膜の形成\*



(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 $b$  および  $c$  は、同一でも異なってもよく、0～2の数を示し、 $R^7$  は酸素原子または  $-(CH_2)_n-$  で表される基を示し、 $n$  は1～6を、 $d$  は0または1を示す。) の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物の、加水分解物およびその縮合物もしくはいずれか一方である請求項1記載のシリカ系膜の形成方法。

【請求項3】 (A) ポリシロキサンが、シラン化合物を、金属キレート化合物、酸性化合物およびアルカリ性化合物の群から選ばれた少なくとも1種の触媒の存在下に、加水分解・縮合されたものである請求項2記載のシリカ系膜の製造方法。

【請求項4】 (B) 有機ポリマーが、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアンハイドライドおよび(メタ)アクリル系重合体の群から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のシリカ系膜の製造方法。

【請求項5】 (C) 有機溶媒の除去を、基板を60～250℃に加熱することにより行なう請求項1記載のシリカ系膜の形成方法。

【請求項6】 酸素分圧が1Pa以上の雰囲気下での加熱を1分～2時間行なう請求項1記載のシリカ系膜の形成方法。

【請求項7】 酸素分圧1Pa未満の雰囲気が不活性雰囲気下である請求項1記載のシリカ系膜の形成方法。

【請求項8】 酸素分圧が1Pa未満の雰囲気下での加熱を1分～3時間行なう請求項1記載のシリカ系膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリカ系膜の形成方法に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、誘電率特性、吸水性特性、機械的強度に優れ、低密度の硬化膜であるシリカ系膜の形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで形成されたシリカ( $SiO_2$ )膜が多用されている。そして、近年、

\*方法。

【請求項2】 (A) ポリシロキサンが、

(A-1) 下記一般式(1)で表される化合物、および  $R^1 \text{ } _a \text{ } Si (OR^2) \text{ } _{4-a}$  . . . . . (1)

(式中、 $R^1$  は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、 $R^2$  は1価の有機基を示し、 $a$  は0～2の整数を表す。)

(A-2) 下記一般式(2)で表される化合物

. . . . . (2)

より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG (Spin on Glass) 膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになっている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低誘電率で表面硬度特性に優れる層間絶縁膜材料が求められるようになっている。

【0003】そこで、特開平6-181201号公報には、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。この塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれた少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が500以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。

【0004】また、WO96/00758号公報には、多層配線基板の層間絶縁膜の形成に使用される、アルコキシシラン類、シラン以外の金属アルコキシドおよび有機溶媒などからなる、厚膜塗布が可能で、かつ耐酸素プラズマ性に優れるシリカ系塗布型絶縁膜形成用材料が開示されている。

【0005】さらに、特開平3-20377号公報には、電子部品などの表面平坦化、層間絶縁などに有用な酸化物被膜形成用塗布液が開示されている。この酸化物被膜形成用塗布液は、ゲル状物の発生のない均一な塗布液を提供し、また、この塗布液を用いることにより、高温での硬化、酸素プラズマによる処理を行なった場合であっても、クラックのない良好な酸化物被膜を得ることを目的としている。そして、その構成は、所定のシラン化合物と、同じく所定のキレート化合物とを有機溶媒の存在化で加水分解し、重合して得られる酸化物被膜形成用塗布液である。

【0006】しかし、上記のようにシラン化合物にチタ

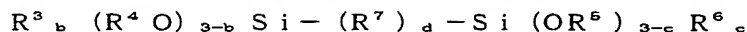
ンやジルコニウムなどの金属キレート化合物を組み合わせた場合、塗膜の均一性や溶液の長期保存安定性が優れず、さらに誘電率、表面硬度などをバランスよく有するものではない。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用の組成物に関し、さらに詳しくは、例えば半導体素子などにおける層間絶縁膜として、誘電率特性、吸水性特性、機械的強度に優れ、低密度の硬化膜であるシリカ系膜を提供することを目的とする。

#### 【0008】

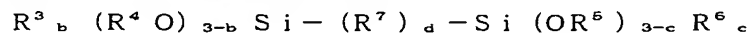
【課題を解決するための手段】本発明は、(A) ポリシロキサン、(B) 有機ポリマーおよび(C) 有機溶媒を含むコーティング組成物を基板に塗布し、有機溶媒を除去(以下「プレバーク」ともいう)したのち、真空また\*



(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 $b$  および  $c$  は、同一でも異なってもよく、0~2の数を示し、 $R^7$  は酸素原子または $-(CH_2)_n-$ で表される基を示し、 $n$ は1~6を、 $d$ は0または1を示す。)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物の、加水分解物およびその縮合物もしくはいずれか一方(以下「(A) 加水分解縮合物」ともいう)であることが好ましい。また、上記(A) ポリシロキサンは、シラン化合物を、金属キレート化合物、酸性化合物およびアルカリ性化合物の群から選ばれた少なくとも1種の触媒の存在下に、加水分解・縮合されたものであることが好ましい。さらに、上記(B) 有機ポリマーは、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアンハイドライドおよび(メタ)アクリル系重合体の群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。さらに、上記(C) 有機溶媒の除去は、基板を60~250℃に加熱することにより行なうことが好ましい。さらに、第2次ソフトバークにおいて、酸素分圧が1Pa以上の雰囲気下での加熱は、1分~2時間行なうことが好ましい。さらに、ファイナルアニールにおいて、酸素分圧1Pa未満の雰囲気は、不活性雰囲気下であることが好ましい。さらに、ファイナルアニールにおいて、酸素分圧が1Pa未満の雰囲気下での加熱は、1分~3時間行なうことが好ましい。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明は、膜を形成するベースポリマーとして(A) 加水分解縮合物を、また多孔質を形成する材料として特定の(B) 有機ポリマーを用い、(A)~(B)成分の溶剤として(C) 有機溶媒を用い※



※。かくて、(A)~(C)成分を含有する組成物を、浸漬法またはスピコート法などにより、シリコンウエハなどの基材に塗布し、まず、プレバークにより基板から有機溶媒を除去したのち、次いで、一定の条件で、第1次~第2次ソフトバーク、ファイナルアニール処理を施すものである。これにより、(B) 有機ポリマーおよび(C) 有機溶媒の除去と、(A)成分の熱重縮合を行なうと、(A)成分がガラス質または巨大高分子の膜を形成するとともに、(B) 有機ポリマーが分解・除去することにより、低密度化される。また、上記のような、プレバーク、ソフトバーク、ファイナルアニール処理を施すことにより、機械的強度が向上し、さらに残留揮発分の含有量の少ない膜を形成することができる。得られるシリカ系膜は、低密度で、低誘電率を保持しつつ、電気的絶縁性、プロセス薬液耐性、耐CMP性に優れた膜である。

#### 【0010】(A) ポリシロキサン

本発明のシリカ系膜の形成方法に用いられるコーティング組成物を構成する(A) ポリシロキサンとしては、シロキサン結合( $-Si-O-$ 結合)が連鎖している縮合体であれば、いかなるものでもよいが、下記化合物(A-1) および(A-2) もしくはいずれか一方の、加水分解縮合物が好ましい。化合物(A-1); 下記一般式(1)で表される化合物



(式中、 $R^1$  は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、 $R^2$  は1価の有機基を示し、 $a$ は0~2の整数を表す。)

化合物(A-2); 下記一般式(2)で表される化合物



(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  は、同一でも異なっているもよく、それぞれ 1 価の有機基を示し、 $b$  および  $c$  は、同一でも異なっているもよく、0~2 の数を示し、 $R^7$  は酸素原子または  $-(CH_2)_n-$  で表される基を示し、 $n$  は 1~6 を、 $d$  は 0 または 1 を示す。)

【0011】ここで、シリカ系膜を形成するベースポリマーとして、化合物 (A-1) および化合物 (A-2) もしくはいずれか一方の、加水分解縮合物 [(A) ポリシロキサン] を用い、これと (B) 有機ポリマーおよび (C) 有機溶媒を含む組成物を、浸漬法またはスピコート法などにより、シリコンウエハなどの基材に塗布し、加熱処理 (プレバーク、第 1 次~第 2 次ソフトバーク、およびファイナルアニール処理) すると、上記

(A) 加水分解縮合物の熱重合と平行して、(B) 有機ポリマーの分解が生起し、(A) 成分がガラス質または巨大高分子の膜を形成し、得られる膜は、低密度、低吸水性、低誘電率、機械的強度に優れた層間絶縁膜材料を形成することができる。

【0012】ここで、本発明において、加水分解とは、上記 (A) 成分を構成する化合物 (A-1) ~ (A-2) に含まれる  $R^2$  オー基、 $R^4$  オー基および  $R^5$  オー基がすべてが加水分解されている必要はなく、例えば 1 個だけが加水分解されているもの、2 個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物が生成することである。また、本発明において、縮合とは、(A) 成分を構成する加水分解物のシラノール基が縮合して  $Si-O-Si$  結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも生成することを包含した概念である。

【0013】本発明において、(A) 成分は、上記化合物 (A-1) および (A-2) もしくはいずれか一方が、(共) 加水分解・縮合してなる加水分解縮合物である。

化合物 (A-1) ; 上記一般式 (1) において、 $R^1$  および  $R^2$  の 1 価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリンジル基などを挙げることができる。また、一般式 (1) において、 $R^1$  は 1 価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数 1~5 であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式 (1) において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0014】一般式 (1) で表される化合物の具体例と

としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリー *n*-プロポキシシラン、トリー *iso*-プロポキシシラン、トリー *n*-ブトキシシラン、トリー *sec*-ブトキシシラン、トリー *tert*-ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリー *n*-プロポキシシラン、フルオロトリー *iso*-プロポキシシラン、フルオロトリー *n*-ブトキシシラン、フルオロトリー *sec*-ブトキシシラン、フルオロトリー *tert*-ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ *n*-プロポキシシラン、テトラ *iso*-プロポキシシラン、テトラ *n*-ブトキシシラン、テトラ *sec*-ブトキシシラン、テトラ *tert*-ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなど；

【0015】メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリー *n*-プロポキシシラン、メチルトリー *iso*-プロポキシシラン、メチルトリー *n*-ブトキシシラン、メチルトリー *sec*-ブトキシシラン、メチルトリー *tert*-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリー *n*-プロポキシシラン、エチルトリー *iso*-プロポキシシラン、エチルトリー *n*-ブトキシシラン、エチルトリー *sec*-ブトキシシラン、エチルトリー *tert*-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリー *n*-プロポキシシラン、ビニルトリー *iso*-プロポキシシラン、ビニルトリー *n*-ブトキシシラン、ビニルトリー *sec*-ブトキシシラン、ビニルトリー *tert*-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリー *n*-プロポキシシラン、*n*-プロピルトリー *iso*-プロポキシシラン、*n*-プロピルトリー *n*-ブトキシシラン、*n*-プロピルトリー *sec*-ブトキシシラン、*n*-プロピルトリー *tert*-ブトキシシラン、*n*-プロピルトリフェノキシシラン、*i*-プロピルトリメトキシシラン、*i*-プロピルトリエトキシシラン、*i*-プロピルトリー *n*-プロポキシシラン、*i*-プロピルトリー *iso*-プロポキシシラン、*i*-プロピルトリー *n*-ブトキシシラン、*i*-プロピルトリー *sec*-ブトキシシラン、*i*-プロピルトリー *tert*-ブトキシシラン、*i*-プロピルトリフェノキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリー *n*-プロポキシシラン、*n*-ブチルトリー *iso*-プロポキシシラン、*n*-ブチルトリー *n*-ブトキシシラン、*n*-ブチルトリー *sec*-ブトキシシラン、*n*-ブチルトリー *tert*-ブトキシシラン、*n*-ブチルトリフェノキシシラン、*sec*-ブチルトリメトキシシラン、*sec*-ブチル *i*-

トリエトキシシラン、sec-ブチルトリーn-プロポキシシラン、sec-ブチルトリーiso-プロポキシシラン、sec-ブチルトリーn-ブトキシシラン、sec-ブチルトリーsec-ブトキシシラン、sec-ブチルトリーtert-ブトキシシラン、sec-ブチルトリーフェノキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリーn-プロポキシシラン、t-ブチルトリーiso-プロポキシシラン、t-ブチルトリーn-ブトキシシラン、t-ブチルトリーsec-ブトキシシラン、t-ブチルトリーtert-ブトキシシラン、t-ブチルトリーフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリーn-プロポキシシラン、フェニルトリーiso-プロポキシシラン、フェニルトリーn-ブトキシシラン、フェニルトリーsec-ブトキシシラン、フェニルトリーtert-ブトキシシラン、フェニルトリーフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -トリフロロプロピルトリエトキシシランなど；

【0016】ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジーn-プロポキシシラン、ジメチルジーiso-プロポキシシラン、ジメチルジーn-ブトキシシラン、ジメチルジーsec-ブトキシシラン、ジメチルジーtert-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジーn-プロポキシシラン、ジエチルジーiso-プロポキシシラン、ジエチルジーn-ブトキシシラン、ジエチルジーsec-ブトキシシラン、ジエチルジーtert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジーn-プロピルジメトキシシラン、ジーn-プロピルジエトキシシラン、ジーn-プロピルジーn-プロポキシシラン、ジーn-プロピルジーiso-プロポキシシラン、ジーn-プロピルジーn-ブトキシシラン、ジーn-プロピルジーsec-ブトキシシラン、ジーn-プロピルジーtert-ブトキシシラン、ジーn-プロピルジーフェノキシシラン、ジーiso-プロピルジメトキシシラン、ジーiso-プロピルジエトキシシラン、ジーiso-プロピルジーn-プロポキシシラン、ジーiso-プロピルジーiso-プロポキシシラン、ジーiso-プロピルジーn-ブトキシシラン、ジーiso-プロピルジーsec-ブトキシシラン、ジーiso-プロピルジーtert-ブトキシシラン、ジーiso-プロピルジーフェノキシシラン、ジーn-ブチルジメトキシシラン、ジーn-ブチ

ルジエトキシシラン、ジーn-ブチルジーn-プロポキシシラン、ジーn-ブチルジーiso-プロポキシシラン、ジーn-ブチルジーn-ブトキシシラン、ジーn-ブチルジーsec-ブトキシシラン、ジーn-ブチルジーtert-ブトキシシラン、ジーn-ブチルジーフェノキシシラン、ジーsec-ブチルジメトキシシラン、ジーsec-ブチルジエトキシシラン、ジーsec-ブチルジーn-プロポキシシラン、ジーsec-ブチルジーiso-プロポキシシラン、ジーsec-ブチルジーn-ブトキシシラン、ジーsec-ブチルジーsec-ブトキシシラン、ジーsec-ブチルジーtert-ブトキシシラン、ジーsec-ブチルジーフェノキシシラン、ジーtert-ブチルジメトキシシラン、ジーtert-ブチルジエトキシシラン、ジーtert-ブチルジーn-プロポキシシラン、ジーtert-ブチルジーiso-プロポキシシラン、ジーtert-ブチルジーn-ブトキシシラン、ジーtert-ブチルジーsec-ブトキシシラン、ジーtert-ブチルジーtert-ブトキシシラン、ジーtert-ブチルジーフェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジーエトキシシラン、ジフェニルジーn-プロポキシシラン、ジフェニルジーiso-プロポキシシラン、ジフェニルジーn-ブトキシシラン、ジフェニルジーsec-ブトキシシラン、ジフェニルジーtert-ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -トリフロロプロピルトリエトキシシランなど；を挙げることができる。

【0017】好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトラiso-プロポキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリーn-プロポキシシラン、メチルトリーiso-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルモノメトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリエチルモノメトキシシラン、トリエチルモノエトキシシラン、トリフェニルモノメトキシシランである。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0018】化合物(A-2)；上記一般式(2)にお

いて、1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。また、一般式(2)の $R^7$ である2価の有機基としては、メチレン基、炭素数2~6のアルキレン基などを挙げることができる。一般式(2)のうち、 $R^7$ が酸素原子の化合物としては、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを挙げることができる。

【0019】これらのうち、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを、好ましい例として挙げることができる。

【0020】また、一般式(2)において、 $d$ が0の化合物としては、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェノキシジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2

ーテトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを挙げることができる。

【0021】さらに、一般式(2)において、 $R^7$ が $(CH_2)_n$ で表される基の化合物としては、ビス(ヘキサメトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサフェノキシシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタン、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(ヘキサメトキシシリル)エタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)エタン、ビス(ヘキサフェノキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)エタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)エタン、ビス(メトキシジメチルシリル)エタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)エタン、1, 3-ビス(ヘキサメトキシシリル)プロパン、1, 3-ビス(ヘキサエトキシシリル)プロパン、1, 3-ビス(ヘキサフェノキシシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジメトキシメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジエトキシメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジメトキシフェニルシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジエトキシフェニルシリル)プロパン、1, 3-ビス(メトキシジメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(エトキシジメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(メトキシジフェニルシリル)プロパン、1, 3-ビス(エトキシジフェニルシリル)プロパンなどを挙げることができる。

【0022】これらのうち、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェノキシジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラ



エトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 2-ジメ  
トキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1,  
2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラ  
ン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェ  
ニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-  
テトラフェニルジシラン、ビス(ヘキサメトキシシリ  
ル)メタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)メタン、ビ  
ス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキ  
シメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシフェニルシ  
リル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタ  
ン、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エ  
トキシジメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェ  
ニルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリ  
ル)メタンを、好ましい例として挙げることができる。  
本発明において、(A)成分としては、上記化合物(A  
-1)を使用することが好ましく、特に一般式(1)に  
おいて、 $a=0$ の化合物および $a=1$ の化合物を併用す  
ることが好ましい。

【0023】なお、上記(A)成分を構成する化合物  
(A-1)~(A-2)を加水分解、縮合させる際に、  
 $R^2$  O-基、 $R^4$  O-基および $R^5$  O-基の総量1モル  
当たり、0.25~3モルの水を用いることが好まし  
く、0.3~2.5モルの水を加えることが特に好まし  
い。添加する水の量が0.25~3モルの範囲内の値で  
あれば、塗膜の均一性が低下する恐れが無く、また、加  
水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化の恐  
れが少ないためである。

【0024】また、(A)成分を構成する化合物(A-  
1)~(A-2)を加水分解、縮合させる際には、触媒  
を使用してもよい。この際に使用する触媒としては、金  
属キレート化合物、酸性化合物(有機酸、無機酸)、アル  
カリ性化合物(有機塩基、無機塩基)を挙げることが  
できる。なお、(A)ポリオルガノシロキサンとして  
は、化合物(A-1)および(A-2)もしくはいずれ  
か一方を、触媒の少なくとも1種、すなわち金属キレ  
ート化合物、酸性化合物またはアルカリ性化合物にどれ  
かの触媒を用いて、加水分解・縮合して調製し、これに  
他の触媒で調製した他の(A)成分を併用してもよい。

【0025】金属キレート化合物としては、例えば、ト  
リエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ト  
リーn-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チ  
タン、トリーi-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナ  
ート)チタン、トリーn-ブトキシ・モノ(アセチルア  
セトナート)チタン、トリーsec-ブトキシ・モノ  
(アセチルアセトナート)チタン、トリーt-ブトキシ  
・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・  
ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-プロポ  
キシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-i-  
プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ  
-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタ

ン、ジ-sec-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナ  
ート)チタン、ジ-t-ブトキシ・ビス(アセチルアセト  
ナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセ  
トナート)チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス(ア  
セチルアセトナート)チタン、モノ-i-プロポキシ・  
トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-ブ  
トキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ  
-sec-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)  
チタン、モノ-t-ブトキシ・トリス(アセチルアセト  
ナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)  
チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテ  
ート)チタン、トリーn-プロポキシ・モノ(エチルアセ  
トアセテート)チタン、トリーi-プロポキシ・モノ  
(エチルアセトアセテート)チタン、トリーn-ブトキ  
シ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリーs  
ec-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタ  
ン、トリーt-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテ  
ート)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテ  
ート)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス(エチルアセト  
アセテート)チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス(エチ  
ルアセトアセテート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス  
(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-sec-ブト  
キシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-t  
-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、  
モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタ  
ン、モノ-n-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセ  
テート)チタン、モノ-i-プロポキシ・トリス(エチ  
ルアセトアセテート)チタン、モノ-n-ブトキシ・ト  
リス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-sec  
-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタ  
ン、モノ-t-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテ  
ート)チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート)  
チタン、モノ(アセチルアセトナート)トリス(エチル  
アセトアセテート)チタン、ビス(アセチルアセトナ  
ート)ビス(エチルアセトアセテート)チタン、トリス  
(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテ  
ート)チタンなどのチタンキレート化合物；

【0026】トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナ  
ート)ジルコニウム、トリーn-プロポキシ・モノ(アセ  
チルアセトナート)ジルコニウム、トリーi-プロポキ  
シ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ  
-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコ  
ニウム、トリーsec-ブトキシ・モノ(アセチルアセ  
トナート)ジルコニウム、トリーt-ブトキシ・モノ  
(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジエトキシ・  
ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-n-  
プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウ  
ム、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナ  
ート)ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチル  
アセトナート)ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・

ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*t*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*n*-プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*i*-プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*t*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、テトラキス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*n*-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*i*-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*t*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*n*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*t*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*n*-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*i*-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*t*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ビス (アセチルアセトナート) ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物;

【0027】トリス (アセチルアセトナート) アルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物; などを挙げることができる。

【0028】有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リ

ノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、*p*-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸などを挙げることができる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げることができる。

【0029】有機塩基としては、例えば、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビスクロオクラン、ジアザビスクロノナン、ジアザビスクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドなどを挙げることができる。無機塩基としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどを挙げることができる。

【0030】これら触媒のうち、有機塩基、無機塩基、有機酸、無機酸が好ましく、より好ましくは、有機酸、無機塩基を挙げることができる。有機酸としては、特に酢酸、シュウ酸、マレイン酸、マロン酸が好ましい。これらの触媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0031】上記触媒の使用量は、化合物 (A-1) ~ (A-2) に含まれる  $R^2$  O-基、 $R^4$  O-基および  $R^5$  O-基の総量 1 モルに対して、通常、0.00001 ~ 0.05 モル、好ましくは 0.00001 ~ 0.01 モルである。

【0032】(A) 成分の分子量は、GPC (屈折率、粘度、光散乱測定) 法による重量平均分子量で、好ましくは 500 ~ 1,000 万、さらに好ましくは 700 ~ 900 万、特に好ましくは 1,000 ~ 800 万である。500 未満では、塗膜の均一性が低下する場合がある。

#### 【0033】(B) 有機ポリマー

(B) 成分は、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアンハイドライド、および (メタ) アクリル系重合体の群から選ばれた少なくとも 1 種である。

【0034】このうち、(B) 成分を構成するポリエーテルとしては、繰返し単位中の炭素数が 2 ~ 12 のポリアルキレングリコール化合物を挙げることができ、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリペンタメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールブロックコポリマー、ポリエチレングリコール-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリ

**【0035】** ポリエチレングリコールモノ-p-メチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-エチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-プロピルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ブチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ペンチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ヘキシルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ペプチルフェニルエーテル、

【 0 0 3 6 】 ポリエチレングリコールモノペンタン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘキサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘプタン酸エステル、ポリエチレングリコールモノオクタン酸エステル、ポリエチレングリコールモノノナン酸エステル、ポリエチレングリコールモノデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノウンデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノドデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノトリデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノテトラデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノペンタデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘキサデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘプタデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノオクタデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノノナデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノイコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘニコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノドコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノトリコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノテトラコサン

酸エステル、ポリエチレングリコールモノペンタコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘキサコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘプタコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノオクタコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノナコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノトリアコンタン酸エステルなどのポリエチレングリコールアルキル酸エステル類およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルエーテルなどのポリエチレングリコールアルキル酸エステル誘導体などを挙げることができる。これらのポリエーテルは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0037】ポリエーテルのGPC法による重量平均分子量は、通常、300~300,000、好ましくは300~200,000、特に好ましくは300~100,000である。

【0038】また、(B)成分を構成するポリエステルとしては、炭素数2~12の脂肪族鎖およびエステル結合を繰り返し単位中に含む化合物を挙げることができ、例えば、ポリカプロラクトン、ポリピバロラクトン、ポリエチレンオキサレート、ポリエチレンマロネート、ポリエチレンスクシネート、ポリエチレングリタレート、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンピメレート、ポリエチレンスベレート、ポリエチレンアゼラート、ポリエチレンセバケート、ポリプロピレンオキサレート、ポリプロピレンマロネート、ポリプロピレンスクシネート、ポリプロピレングリタレート、ポリプロピレンアジペート、ポリプロピレンピメレート、ポリプロピレンスベレート、ポリプロピレンアゼラート、ポリプロピレンセバケート、ポリブチレンオキサレート、ポリブチレンマロネート、ポリブチレンスクシネート、ポリブチレングリタレート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンピメレート、ポリブチレンスベレート、ポリブチレンアゼラート、ポリブチレンセバケート、ポリオキシジエチレンオキサレート、ポリオキシジエチレンマロネート、ポリオキシジエチレンスクシネート、ポリオキシジエチレングリタレート、ポリオキシジエチレンアジペート、ポリオキシジエチレンピメレート、ポリオキシジエチレンスベレート、ポリオキシジエチレンアゼラート、ポリオキシジエチレンセバケートなどの脂肪族ポリエステル類、およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリル

ルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルエーテル、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、トリメトキシシリルエステル、トリエトキシシリルエステル、トリプロポキシシリルエステル、トリメトキシシリルメチルエステル、トリエトキシシリルメチルエステル、2-トリメトキシシリルエチルエステル、2-トリエトキシシリルエチルエステル、3-トリメトキシシリルプロピルエステル、3-トリエトキシシリルプロピルエステルなどの脂肪族ポリエステルアルキルエーテル誘導体及び脂肪族ポリエステルアルキルエステル誘導体が挙げられる。これらのポリエステルは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0039】ポリエステルのGPC法による重量平均分子量は、通常、300~300,000、好ましくは300~200,000、特に好ましくは300~100,000である。

【0040】さらに、(B)成分を構成するポリカーボネートとしては、繰り返し単位中の炭素数が2~12の脂肪族ポリカーボネートを挙げることができ、例えば、ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリトリメチレンカーボネート、ポリテトラメチレンカーボネート、ポリペンタメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリヘプタメチレンカーボネート、ポリオクタメチレンカーボネート、ポリノナメチレンカーボネート、ポリデカメチレンカーボネート、ポリオキシジエチレンカーボネート、ポリ-3,6-ジオキシオクタンカーボネート、ポリ-3,6,9-トリオキシウンデカンカーボネート、ポリオキシジプロピレンカーボネート、ポリシクロペンタンカーボネート、ポリシクロヘキサカンカーボネートなどの脂肪族ポリカーボネート、およびそのメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、トリメトキシシリルエステル、トリエトキシシリルエステル、トリプロポキシシリルエステル、トリメトキシシリルメチルエステル、トリエトキシシリルメチルエステル、2-トリメトキシシリルエチルエステル、2-トリエトキシシリルエチルエステル、3-トリメトキシシリルプロピルエステル、3-トリエトキシシリルプロピルエステルなどの脂肪族ポリカーボネートアルキルエステル誘導体が挙げられる。これらのポリカーボネートは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0041】ポリカーボネートのGPC法による重量平均分子量は、通常、300~300,000、好ましくは300~200,000、特に好ましくは300~100,000である。

【0042】さらに、(B)成分を構成するポリアンハイドライドとしては、炭素数2~12の脂肪族ジカルボ

ン酸から得られるポリアンハイドライドが挙げられ、例えば、ポリオキサリクアンハイドライド、ポリマロニックアンハイドライド、ポリスクシニックアンハイドライド、ポリグルタリクアンハイドライド、ポリアジピクアンハイドライド、ポリピメリクアンハイドライド、ポリスベリクアンハイドライド、ポリアゼラリクアンハイドライド、ポリセバシクアンハイドライドなどの脂肪族ポリアンハイドライド、およびそのメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、トリメトキシシリルエステル、トリエトキシシリルエステル、トリプロポキシシリルエステル、トリメトキシシリルメチルエステル、トリエトキシシリルメチルエステル、2-トリメトキシシリルエチルエステル、2-トリエトキシシリルエチルエステル、3-トリメトキシシリルプロピルエステル、3-トリエトキシシリルプロピルエステルなどの脂肪族ポリアンハイドライドアルキルエステル誘導体などが挙げられる。これらのポリアンハイドライドは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0043】ポリアンハイドライドのGPC法による重量平均分子量は、通常、300~300,000、好ましくは300~200,000、特に好ましくは300~100,000である。

【0044】さらに、(B)成分を構成する(メタ)アクリル系重合体としては、ポリオキシエチル基、ポリオキシプロピル基、アミド基、ヒドロキシル基、カルボキシル基の群より選ばれた少なくとも1種を有する(メタ)アクリル系重合体が挙げられる。上記(メタ)アクリル系重合体は、アクリル酸、メタクリル酸、上記官能基を有するアクリル酸誘導体、上記官能基を有するメタクリル酸誘導体、上記官能基を有さないアクリル酸エステルおよび上記官能基を有さないメタクリル酸エステルより構成される。

【0045】上記官能基を有するアクリル酸誘導体の具体例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ジエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、エトキシポリエチレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジプロピレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールアクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、メトキシポリプロピレングリコールアクリレート、エトキシジプロピレングリコールアクリレート、エトキシポリプロピレングリコールアクリレート、2-ジメチルアミノエチルアクリレート、2-ジエチルアミノエチルアクリレート、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、グ

リシジルアクリレートなどのモノアクリレート類；ジエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートなどのジアクリレート類；などが挙げられる。これらは、1種または2種以上を同時に使用してもよい。

【0046】上記官能基を有するメタクリル酸誘導体の具体例としては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、エトキシジエチレングリコールメタクリレート、エトキシポリエチレングリコールメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジプロピレングリコールメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクリレート、メトキシポリプロピレングリコールメタクリレート、エトキシジプロピレングリコールメタクリレート、エトキシポリプロピレングリコールメタクリレート、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-ジエチルアミノエチルメタクリレート、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、グリシジルメタクリレートなどのモノメタクリレート類；ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリレート類；などが挙げられる。これらは、1種または2種以上を同時に使用してもよい。

【0047】上記官能基を有さないアクリル酸エステルの具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、iso-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、テトラデシルアクリレート、ヘキサデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-メトキシプロピルアクリレート、2-エトキシプロピルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルカルビトールアクリレート、ノニルフェニルアクリレート、ノニルフェニルカルビトールアクリレート、ジシクロペンチルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレートなどのモノアクリレート類；エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブチレングリコールジア

クリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジアクリレート、2, 2-ビス(4-アクリロキシプロピロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパンなどのジアクリレート類；トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどのトリアクリレート類；ペンタエリスリトールテトラアクリレートなどのテトラアクリレート類などが挙げられる。これらは、1種または2種以上を同時に使用し

【0048】上記官能基を有さないメタクリル酸エステルの具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*i*so-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*so-ブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*ter*-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、テトラデシルメタクリレート、ヘキサデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-メトキシプロピルメタクリレート、2-エトキシプロピルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルカルビトールメタクリレート、ノニルフェニルメタクリレート、ノニルフェニルカルビトールメタクリレート、ジシクロペンチルオキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレートなどのモノメタクリレート類；エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジメタクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパンなどのジメタクリレート類；トリメチロールエタントリエタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメタクリレート類などが挙げられる。これらは、1種または2種以上を同時に使用してもよい。

【0049】本発明において、ポリオキシエチル基、ポリオキシプロピル基、アミド基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、グリシジル基の群より選ばれた少なくとも1種を有する(メタ)アクリル系重合体は、アクリル酸、メタクリル酸、上記官能基を有するアクリル酸誘導体および上記官能基を有するメタクリル酸誘導体を、上記(メタ)アクリレート系重合体を構成する全モノマーに対して通常5モル%以上、好ましくは10モル%以上、特に好ましくは20モル%以上含む。アクリル酸、

メタクリル酸、上記官能基を有するアクリル酸誘導体および上記官能基を有するメタクリル酸誘導体が5モル%未満の場合は、得られる硬化物塗膜中の空隙のサイズが大きくなり微細配線間の層間絶縁膜材料として好ましくない。

【0050】本発明において、(メタ)アクリレート系重合体は、上記アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸誘導体およびメタクリル酸誘導体以外のラジカル重合性モノマーを40モル%以下共重合していてもよい。ラジカル重合性モノマーとしては、アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル、メチルビニルケトンなどの不飽和ケトン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族化合物などを挙げることができる。

【0051】本発明において、(メタ)アクリル系重合体のGPC法による数平均分子量は、1,000~200,000、好ましくは1,000~50,000である。以上の(B)有機ポリマーは、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。本発明において上記(B)成分を用いることで、得られる塗膜の密度を低下させ、低誘電率を達成することができ、半導体素子などにおける層間絶縁膜として有用である。(B)有機ポリマーの使用量は、(A)成分(完全加水分解縮合物換算)100重量部に対し、通常、1~80重量部、好ましくは5~65重量部である。1重量部未満では、誘電率を下げる効果が小さく、一方、80重量部を超えると、機械的強度が低下する。ここで、完全加水分解縮合物とは、化合物(A-1)~(A-2)のSiOR<sup>2</sup>基、SiOR<sup>4</sup>基やSiOR<sup>6</sup>基が100%加水分解してSiOH基となり、さらに完全縮合してシロキサン構造になったものをいう。

#### 【0052】(C)有機溶媒

本発明に用いられるコーティング組成物は、(A)成分および(B)成分を、(C)有機溶媒に溶解または分散してなる。ここで、(C)有機溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒およびエステル系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。このうち、アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*ter*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*ter*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、ヘプタノール-3、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘプタノール-4、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール

ル、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール系溶媒；

【0053】エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2, 4, 2-メチルペンタンジオール-2, 4, ヘキサジオール-2, 5, ヘプタンジオール-2, 4, 2-エチルヘキサジオール-1, 3, ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価アルコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶媒；などを挙げることができる。これらのアルコール系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0054】これらアルコールのうち、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどが好ましい。

【0055】ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンチンなどのほか、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5

ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ヘプタンジオンなどのβ-ジケトン類などが挙げられる。これらのケトン系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0056】アミド系溶媒としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルピペリジン、N-ホルミルピロリジン、N-アセチルモルホリン、N-アセチルピペリジン、N-アセチルピロリジンなどが挙げられる。これらアミド系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0057】エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどが挙げられる。これらエステル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。以上の

(C) 有機溶媒は、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0058】本発明に用いられるコーティング組成物



は、上記の (C) 有機溶媒を含有するが、(A) 成分を構成する化合物 (A-1) および (A-2) もしくはいずれか一方を加水分解・縮合する際に、同様の溶媒を使用することができる。

【0059】具体的には、化合物 (A-1) および (A-2) もしくはいずれか一方を溶解させた溶媒中に、水または上記 (C) 有機溶媒中で希釈した水を断続的あるいは連続的に添加する。この際、触媒は、溶媒中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。この際の反応温度としては、通常、0~100℃、好ましくは15~90℃である。

【0060】その他の添加剤；本発明に用いられるコーティング組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、界面活性剤、pH調整剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を上記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30μm、好ましくは10~20μm、固形分濃度が10~40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤などを挙げることができる。pH調整剤としては、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基などが挙げられ、具体的には、化合物 (A-1)、(A-2) の加水分解・縮合の際に用いられる酸性化合物やアルカリ性化合物と同様の化合物を例示することができる。

【0061】組成物の調製方法；本発明に用いられる組成物を調製するに際しては、例えば、(C) 有機溶媒中、(A) 成分を構成する化合物 (A-1) ~ (A-2) を混合して、水を連続的または断続的に添加して、加水分解し、縮合し、(A) 成分を調製したのち、これに (B) 成分を添加すればよく、特に限定されない。

【0062】本発明の組成物の調製方法の具体例としては、下記①~④の方法などを挙げることができる。

① (A) 成分を構成する化合物 (A-1) ~ (A-2)、および (C) 有機溶媒からなる混合物に、所定量の水を加えて、加水分解・縮合反応を行ったのち、

(B) 成分を混合する方法。

② (A) 成分を構成する化合物 (A-1) ~ (A-2)

および (C) 成分からなる混合物に、所定量の水を連続

的あるいは断続的に添加して、加水分解・縮合反応を行なったのち、(B) 成分を混合する方法。

③ (A) 成分を構成する化合物 (A-1) ~ (A-2)、(B) 成分および (C) 成分からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・縮合反応を行う方法。

④ (A) 成分を構成する化合物 (A-1) ~ (A-2)、(B) 成分および (C) 成分からなる混合物に、所定量の水を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解・縮合反応を行なう方法。

【0063】このようにして得られる上記組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2~30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2~30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要であれば、濃縮あるいは上記 (C) 有機溶媒による希釈によって行われる。

【0064】このようにして得られる組成物は、必要に応じて、フィルターでろ過したのち、使用することができる。フィルターは、ポリエステル、ポリカーボネート、セルロース、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリエーテルサルホン、四フッ化エチレン (PTFE)、ポリアミドなどの材質のものを使用することができる。好ましくは、孔径0.2μm以下のPTFE製フィルター、特に好ましくは、孔径0.05μm以下のPTFE製フィルターを用いることが、組成物中の異物を除去し、得られる塗膜の均一性が優れる点で好ましい。上記のようなフィルターは、材質や孔径の異なるものを組み合わせて使用することができ、また、同一材質や孔径の異なるものを、複数個組み合わせて使用することもできる。

#### 【0065】基板

本発明に用いられる上記組成物を用いて膜を形成するには、まず本発明の組成物を基板に塗布し、塗膜を形成する。ここで、本発明の組成物を塗布することができる基板としては、半導体、ガラス、セラミックス、金属などが挙げられる。また、塗布方法としては、スピコート、ディッピング、ローラーブレードなどが挙げられる。本発明の組成物は、特にシリコンウエハ、SiO<sub>2</sub>ウエハ、SiNウエハなどの上に塗布され、絶縁膜とすることに適している。この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05~1.5μm程度、2回塗りでは厚さ0.1~3μm程度の塗膜を形成することができる。形成する塗膜の厚さは、通常、0.2~20μmである。

#### 【0066】プレベーク、第1次~第2次ソフトベーク、およびファイナルアニール処理

本発明では、(A) ポリシロキサンおよび (B) 有機ポリマーを (C) 有機溶剤に溶解 (分散) してなる組成物より、絶縁性、耐熱性に優れた低誘電体膜を形成する際に、まず、好ましくは基板を60℃~250℃の温度に



加熱し、基板から有機溶剤を揮発させたのち（プレベーク）、真空または不活性ガス雰囲気下で250～400℃に加熱し（第1次ソフトベーク）、次いで酸素分圧1 Pa以上の雰囲気下で250～400℃に加熱し（第2次ソフトベーク）、さらに酸素分圧1 Pa未満の雰囲気下で350～470℃に加熱して（ファイナルアニール）、シリカ系膜を得る。

【0067】プレベーク；ここで、塗膜を形成するには、上記（A）～（B）成分を（C）有機溶媒に溶解（分散）してなるコーティング組成物を基板に塗布し、有機溶媒を除去する。この工程を「プレベーク」と呼ぶ。このプレベークに必要な温度は、基板を、好ましくは60℃～250℃、さらに好ましくは70～230℃に加熱するが、このプレベークの温度は、用いられる（C）有機溶剤の種類に依存する。60℃未満では、溶剤の蒸発が完全ではなく、ソフトベーク中に溶剤の急激な蒸発が起こる恐れがあり、均一性の良い膜が得られなくなる可能性がある。この際、（C）有機溶剤の除去に使用する加熱源は、通常、ホットプレートであるが、ランプアニール、オープン、縦型加熱炉などを用いることができる。有機溶剤の除去に必要な時間は、好ましくは30秒～5分程度であり、この時間は、加熱温度と有機溶剤の種類に依存する。このプレベーク工程では、溶剤の蒸発とともに、一部（A）成分の縮合反応が生じることもある。

【0068】第1次ソフトベーク；この有機溶剤を除去した塗布膜（以下「塗布膜」ともいう）は、次いで、真空または不活性ガス雰囲気下で250～400℃、好ましくは300～390℃の温度にて、好ましくは1分～2時間、さらに好ましくは3分～1時間、熱処理される（「第1次ソフトベーク」と呼ぶ）。この第1次ソフトベーク処理は、上記（B）有機ポリマー成分を分散させ、膜を低密度化させるとともに、上記（A）成分の硬化を促進し、（A）成分に含まれるシラノール基やアルコキシド基などを効率よく相互に結合させ、強靱でかつ電気絶縁性に優れた膜を形成するのに役立つ。第1次ソフトベークの際に用いる不活性ガス雰囲気とは、例えば、窒素やアルゴン、ヘリウムなどである。通常、不活性ガス雰囲気下での処理は、常圧にて行なわれるが、例えば1 Pa～10, 000 Pa程度の減圧下で行なうことも可能である。

【0069】この第1次ソフトベーク処理を、酸素分圧1 Pa以上の雰囲気下、または250℃未満で行なうと、機械的特性の向上が不十分である。また、第1次ソフトベーク処理の温度が400℃を超える温度で行なうと、上記（A）成分に含まれるアルキル基などの有機基が酸化され、酸化された部位がシラノールなどに変化するなどして吸湿性の高い膜となり、半導体装置に用いられる絶縁膜として適さない。さらに、第1次ソフトベーク処理時間が、1分未満では、機械的特性の向上が不充

分であり、一方、2時間を超えても、機械的特性の向上があまりない。この第1次ソフトベークに用いられる加熱源は、プレベーク同様、通常、ホットプレートであるが、ランプアニール、オープン、縦型加熱炉などを用いることができる。この際、加熱装置の部材が十分な耐酸化性を備えている必要がある。

【0070】第2次ソフトベーク；上記第1次ソフトベーク処理した塗布膜は、次いで、酸素分圧が1 Pa以上、好ましくは1～19, 000 Paの雰囲気下で、250～400℃、好ましくは300～390℃の温度にて、好ましくは1分～2時間、さらに好ましくは3分～1時間、熱処理される（「第2次ソフトベーク」と呼ぶ）。この第2次ソフトベーク処理は、上記（B）有機ポリマーの分解残留物を完全に除去し、成膜後の揮発成分を無くすとともに、（A）成分に含まれるシラノール基やアルコキシド基などを効率よく相互に結合させ、強靱でかつ電気絶縁性に優れた膜を形成するのに役立つ。第2次ソフトベークの際に用いる酸素を含有する雰囲気とは、例えば空気であり、または、窒素やアルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスと酸素の混合気体である場合もある。通常、この処理は、常圧にて行なわれるが、例えば1 Pa～10, 000 Pa程度の減圧下で行なうことも可能である。

【0071】このソフトベーク処理を、酸素分圧1 Pa未満の雰囲気下、または250℃未満で行なうと、機械的特性の向上が不十分である。また、ソフトベーク処理の温度が400℃を超える温度で行なうと、上記（A）成分に含まれるアルキル基などの有機基が酸化され、酸化された部位がシラノールなどに変化するなどして吸湿性の高い膜となり、半導体装置に用いられる絶縁膜として適さない。さらに、ソフトベーク処理時間が、1分未満では、機械的特性の向上が不十分であり、また成膜後の揮発成分が多くなってしまう。一方、2時間を超えても、機械的特性の向上があまりない。このソフトベークに用いられる加熱源は、プレベーク同様、通常、ホットプレートであるが、ランプアニール、オープン、縦型加熱炉などを用いることができる。この際、加熱装置の部材が十分な耐酸化性を備えている必要がある。

【0072】ファイナルアニール処理；最後に、上記ソフトベーク（第1次～第2次）を終了した塗布膜は、酸素分圧が1 Pa未満、好ましくは0～50 Paの不活性雰囲気下にて、350～470℃、好ましくは400～450℃、好ましくは1分～3時間の熱処理を行なう（以下「ファイナルアニール」と呼ぶ）。酸素分圧が1 Pa未満の不活性雰囲気とは、酸素含量が1, 000 ppm未満の窒素やアルゴン、ヘリウム、クリプトンなどの不活性気体、または、酸素分圧が1 Pa未満の減圧雰囲気である。

【0073】このファイナルアニール処理を、酸素分圧1 Pa以上の雰囲気下で行なうと、上記（A）成分に含

まれるアルキル基などの有機基が酸化されてシラノール基が生成し、膜が吸湿しやすくなる。その結果、膜が吸湿すると、膜の誘電率が上昇したり、絶縁特性が劣った膜となりやすい。このファイナルアニールは、通常、ソフトベークよりも高い温度、すなわち350℃～470℃にて行なわれ、このファイナルアニール処理により、膜は半導体装置用の絶縁膜に必要な低誘電性、高絶縁性、高強度の特性を得るに至る。このファイナルアニール処理が不十分であった場合、得られた本発明によるシリカ系膜は、期待どおりの低誘電性、高絶縁性、高強度の特性を得るに至るに至らない。一方、ファイナルアニール処理の温度が高すぎると、(A)成分に含まれるアルキル基などの有機基が分解して、膜密度が高くなり、誘電率が上昇したりする。さらに、ファイナルアニール処理時間が、1分未満では、(A)成分の最終的な縮合度が低くなり、低誘電率を維持できず、一方、3時間を超えても、機械的強度の向上はあまりない。このファイナルアニール処理の加熱源は、ホットプレート、ランプ

アニール装置、オーブン、縦型焼成炉などを用いることができる。

【0074】これらのプレベーク、ソフトベーク、ファイナルアニール処理は、おのおのの処理において異なる条件(温度、雰囲気)を複数回行なうステップ処理を行なっても良い。例えば、プレベークを80℃、1分間行なったのち、さらに、200℃で3分間行なうなどの方法が挙げられる。

【0075】このようにして得られる本発明のシリカ系膜の誘電率は、低誘電率であり、通常、2.6～1.2、好ましくは2.5～1.2、さらに好ましくは2.4～1.2である。この誘電率は、本発明に用いられる組成物中の(B)成分の含有量により調整することができる。なお、本発明のシリカ系膜の炭素含量は、通常、5～20重量%である。

【0076】また、本発明のシリカ系膜は、高弾性率を有し、ヤング率が、通常、3～10GPa、好ましくは4～10GPaである。この弾性率は、本発明に記載の方法で調製した(A)成分の加水分解縮合物を本発明記載の方法で焼成することにより得られる。

【0077】さらに、本発明のシリカ系膜は、膜密度が、通常、0.35～1.25g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.4～1.1g/cm<sup>3</sup>、さらに好ましくは0.5～1.0g/cm<sup>3</sup>である。膜密度が0.35g/cm<sup>3</sup>未満では、塗膜の機械的強度が低下し、一方、1.25g/cm<sup>3</sup>を超えると、低誘電率が得られない。この膜密度は、本発明に用いられる組成物中の(B)成分の含有量により、容易に調整することができる。

【0078】さらに、本発明のシリカ系膜は、吸水性が低い点に特徴を有し、例えば、塗膜を127℃、2.5atm、100%RHの環境に1時間放置した場合、放置後の塗膜のIRスペクトル観察からは塗膜への水の吸

着は認められない。この低吸水性は、例えば、本発明における膜形成用組成物中の化合物(A-2)の含有量を本発明に記載の範囲とすることにより得ることができる。

【0079】本発明のシリカ系膜は、低密度で、絶縁性に優れ、高弾性率であり、さらに塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表面硬度に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁膜などの用途に有用である。また、本発明のシリカ系膜を有する半導体装置は、金属配線間に本発明の膜を絶縁膜として有するものである。

#### 【0080】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。また、実施例中では、R<sup>2</sup>O-基、R<sup>4</sup>O-基およびR<sup>6</sup>O-基を総称して「OR」と略記することがある。さらに、各種の評価は、次のようにして行なった。

#### 【0081】重量平均分子量

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(屈折率、粘度、光散乱測定)法により測定した。

試料溶液：シラン化合物の加水分解縮合物を、固形分濃度が0.25%となるように、10mMのLiBrを含むメタノールで希釈し、GPC(屈折率、粘度、光散乱測定)用試料溶液とした。

装置：東ソー(株)製、GPCシステム モデル GPC-8020

東ソー(株)製、カラム Alpha 5000/3000

ビスコテック社製、粘度検出器および光散乱検出器

モデル T-60 デュアルメーター

キャリア溶液：10mMのLiBrを含むメタノール

キャリア送液速度：1ml/min

カラム温度：40℃

#### 【0082】誘電率

得られた膜に対して蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成させ誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプルを周波数100kHzの周波数で、横河・ヒューレットパッカード(株)製、HP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメータを用いてCV法により当該塗膜の誘電率を測定した。

#### 膜密度

密度は、膜の膜厚と膜の面積から求めた体積と、膜の重

量から算出した。

#### 弾性率 (ヤング率)

得られた膜を、ナノインデントーXP (MST社製) を用いて、連続剛性測定法により測定した。

#### 【0083】吸水性

得られた塗膜を127℃、2.5 atm、100%RH、の環境に1時間放置し、放置後の塗膜のIRスペクトルを観察した。放置前の塗膜のIRスペクトルと比較して、3,500 cm<sup>-1</sup>付近のH<sub>2</sub>Oに起因する吸収の有無を観察し、吸水性を下記基準に従い評価した。

○：吸収無し

×：吸収有り

#### 【0084】製造例1 [(メタ) アクリル系重合体の合成]

100ml フラスコに、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート20.0g、アゾイソブチロニトリル(AIBN) 0.33g、2-メルカプトエタノール0.20gおよび3-メトキシメチルプロピオネート30gを入れ溶解させた。系内を窒素ガスで置換したのち、80℃のオイルバスで加熱しながら、7時間攪拌すると粘稠なポリマー溶液が得られた。GPCでポリスチレン換算の平均分子量を測定すると、数平均分子量が7,500、重量平均分子量が14,000であった。

#### 【0085】実施例1

(A) 成分の調製；テトラメトキシシラン101.3g (完全加水分解縮合物換算：40.0g)、メチルトリメトキシシラン203.0g (完全加水分解縮合物換算：100.0g)、ジメチルジメトキシシラン97.3g (完全加水分解縮合物換算：60.0g)、プロピレングリコールモノプロピルエーテル559.3g、メチル $n$ -ペンチルケトン239.7gの混合溶液に、マレイン酸1.0g (触媒/SiOR=0.001mol比) を水157.7g (H<sub>2</sub>O/SiOR=1.0mol比) に溶かした水溶液を室温で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60℃で2時間反応させたのち、減圧下で全溶液量1,000gとなるまで濃縮し、固形分含有量20%のポリシロキサンゾルを得た。

組成物の調製；上記で得たポリシロキサンゾル100g (固形分20g) に、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロックコポリマー (三洋化成 (株) 製、ニューポール62 (HO-PEO<sub>8</sub>-PPO<sub>30</sub>-PEO<sub>8</sub>-OH相当) 3.5gを添加し、得られた混合物を8インチシリコンウエハ上にスピコート法により塗布し、プレベークとして、大気中80℃で3分間、次いで第1次ソフトベークとして、窒素下350℃で30分間加熱したのち、さらに第2次ソフトベークとして、酸素分圧18kPa下、350℃で15分間加熱し、さらに真空下42℃で1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。このようにして得られた膜を評

価した。結果を表1に示す。

#### 【0086】実施例2

(A) 成分の調製；テトラメトキシシラン101.3g (完全加水分解縮合物換算：40.0g)、メチルトリメトキシシラン324.7g (完全加水分解縮合物換算：160.0g)、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル783.3g、ジ- $i$ -プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン (触媒/SiOR=0.004mol比) の混合溶液に、水176.8g (H<sub>2</sub>O/SiOR=1.0mol比) を60℃加温下で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60℃で2時間反応させたのち、アセチルアセトン100.0gを加え、その後、減圧下で全溶液量1,000gとなるまで濃縮し、固形分含有量20%のポリシロキサンゾルを得た。

組成物の調製；上記で得たポリシロキサンゾル100g (固形分20g) に、ポリオキシジエチレンアジペート (重量平均分子量：約5,000) 3.5gを添加し、得られた混合物を8インチシリコンウエハ上にスピコート法により塗布し、プレベークとして、大気中80℃で3分間、次いで窒素下、200℃で90秒、次いで第1次ソフトベークとして、10Paの減圧下、380℃で20分間加熱したのち、さらに第2次ソフトベークとして、酸素分圧10Pa下、380℃で15分間加熱し、次いでファイナルアニール処理として、真空下425℃で1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。このようにして得られた膜を評価した。結果を表1に示す。

#### 【0087】実施例3

(A) 成分の調製；テトラメトキシシラン152.0g (完全加水分解縮合物換算：60.0g)、メチルトリメトキシシラン284.1g (完全加水分解縮合物換算：140.0g)、N,N-ジメチルアセトアミド798.8gの混合溶液に、シュウ酸1.0g (触媒/SiOR=0.001mol比) を水157.7g (H<sub>2</sub>O/SiOR=1.0mol比) に溶かした水溶液を室温で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60℃で2時間反応させたのち、減圧下で全溶液量1,000gとなるまで濃縮し、固形分含有量20%のポリシロキサンゾルを得た。

組成物の調製；上記で得たポリシロキサンゾル100g (固形分20g) に、ポリヘキサメチレンカーボネート (重量平均分子量：約2,000) 8.6gを添加し、得られた混合物を8インチシリコンウエハ上にスピコート法により塗布し、プレベークとして、大気中80℃で3分間、次いで窒素下、200℃で60秒、さらに第1次ソフトベークとして、窒素雰囲気下の減圧下 (133Pa)、350℃で30分間加熱したのち、さらに第2次ソフトベークとして、酸素分圧133Pa下、350℃で15分間加熱し、次いでファイナルアニール処理として、真空下400℃で1時間加熱し、無色透明の膜を

形成した。このようにして得られた膜を評価した。結果を表 1 に示す。

#### 【0088】実施例 4

テトラメトキシシラン 101.3 g (完全加水分解縮合物換算: 40.0 g)、メチルトリメトキシシラン 324.7 g (完全加水分解縮合物換算: 160.0 g)、N,N-ジメチルアセトアミド 783.3 g、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン (触媒/SiOR=0.004 mol 比) の混合溶液に、水 176.8 g ( $H_2O/SiOR=1.0$  mol 比) を 60℃ 加温下で 1 時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに 60℃ で 2 時間反応させたのち、アセチルアセトン 100.0 g を加え、その後、減圧下で全溶液量 1,000 g となるまで濃縮し、固形分含有量 20% のポリシロキサンゾルを得た。

組成物の調製; 上記で得たポリシロキサンゾル 100 g (固形分 20 g) に、ポリセバシックアンハイドライト (重量平均分子量: 約 4000) 3.5 g を添加し、得られた混合物を 8 インチシリコンウエハ上にスピンコート法により塗布し、プレベークとして、大気中 180℃ で 3 分間、次いで第 1 次ソフトベークとして、1.3 Pa の酸素雰囲気下、380℃ で 30 分間加熱したのち、さらに第 2 次ソフトベークとして、1.3 Pa の酸素雰囲気下、380℃ で 30 分間加熱し、さらに真空下、450℃ で 0.5 時間加熱し、無色透明の膜を形成した。このようにして得られた膜を評価した。結果を表 1 に示す。

#### 【0089】実施例 5

(A) 成分の調製; テトラメトキシシラン 101.3 g (完全加水分解縮合物換算: 40.0 g)、メチルト  
リメトキシシラン 203.0 g (完全加水分解縮合物換\*

\*算: 100.0 g)、ジメチルジメトキシシラン 97.3 g (完全加水分解縮合物換算: 60.0 g)、プロピレングリコールモノプロピルエーテル 559.3 g、メチル-*n*-ペンチルケトン 239.7 g の混合溶液に、マレイン酸 1.0 g (触媒/SiOR=0.001 mol 比) を水 157.7 g ( $H_2O/SiOR=1.0$  mol 比) に溶かした水溶液を室温で 1 時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに 60℃ で 2 時間反応させたのち、減圧下で全溶液量 1,000 g となるまで濃縮し、固形分含有量 20% のポリシロキサンゾルを得た。

組成物の調製; 上記で得たポリシロキサンゾル 100 g (固形分 20 g) に、製造例 1 記載の (B) 成分 3.5 g を添加し、得られた混合物を 8 インチシリコンウエハ上にスピンコート法により塗布し、プレベークとして、大気中 80℃ で 3 分間、次いで第 1 次ソフトベークとして、窒素下 350℃ で 30 分間加熱したのち、さらに第 2 次ソフトベークとして、圧力 13 Pa の酸素雰囲気下、350℃ で 15 分間加熱し、次いで、ファイナルアニール処理として、真空下 420℃ で 1 時間加熱し、無色透明の膜を形成した。このようにして得られた膜を評価した。結果を表 1 に示す。

#### 【0090】比較例 1

実施例 1 において、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロックコポリマーを使用しない以外は、実施例 1 と同様にして組成物を製造し、基板に塗布し加熱して、膜を形成した。得られた組成物および膜の評価を、実施例 1 と同様に行なった。結果を表 1 に示す。

#### 【0091】

【表 1】

	実施例					比較例
	1	2	3	4	5	1
誘電率	2.16	2.30	2.10	2.35	2.25	2.76
膜密度 ( $g/cm^3$ )	0.84	0.92	0.85	0.96	0.90	1.26
弾性率 (GPa)	2.8	3.6	3.1	4.2	3.5	6.2
吸水性	○	○	○	○	○	○

#### 【0092】

【発明の効果】本発明によれば、低密度、低誘電率、低吸水性で、かつ機械的強度に優れ、半導体素子などにお

ける層間絶縁膜材料として有用なシリカ系膜が得られる。

## フロントページの続き

(72)発明者 黒澤 孝彦  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内  
(72)発明者 山田 欣司  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 4G072 AA28 BB09 CC13 FF01 FF02  
FF04 FF09 GG03 HH29 HH30  
JJ11 JJ13 JJ47 KK01 KK07  
KK09 KK17 LL11 LL13 LL14  
LL15 MM01 NN21 PP17 RR05  
UU01 UU30  
4J038 CG002 DD002 DE002 DF002  
DL031 HA236 JA35 JB01  
JC13 JC38 KA06 NA07 NA11  
NA17 NA21 PA19 PB09 PC02  
PC03 PC04  
5F058 AA04 AA10 AC03 AF04 AG01  
AH01 AH02